

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 f, 7/08
C 08 g, 31/32

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.:

12 o, 26/03
39 b5, 31/32

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2131 741

Aktenzeichen: P 21 31 741.9

Anmeldetag: 25. Juni 1971

Offenlegungstag: 28. Dezember 1972

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: —

③3

Land: —

③1

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Anlagerung von Siliciumverbindungen mit
Si-gebundenem Wasserstoff an Verbindungen mit aliphatischen
Mehrfachbindungen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder:

Wacker-Chemie GmbH, 8000 München

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

Als Erfinder benannt:

Nitzsche, Siegfried, Dr. habil; Bauer, Ignar, Dr.; Graf, Werner, Dr.;
Zeller, Norbert, Dr.; 8263 Burghausen

DT 2131 741

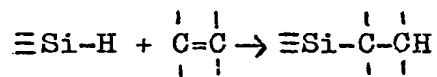
2131741

Wa 7014

Verfahren zur Anlagerung von Siliciumverbindungen mit Si-gebundenem Wasserstoff an Verbindungen mit aliphatischen Mehrfachbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer bestimmten Art von Platinverbindungen enthaltenden Zusammensetzungen als Platinkatalysatoren bei der Anlagerung von Siliciumverbindungen mit Si-gebundenem Wasserstoff an Verbindungen mit aliphatischen Mehrfachbindungen.

Die Anlagerung von Siliciumverbindungen mit Si-gebundenem Wasserstoff an Verbindungen mit aliphatischen Mehrfachbindungen kann durch die Gleichung



veranschaulicht werden. Es ist bereits seit verhältnismäßig langer Zeit bekannt, diese Umsetzung durch Katalysatoren, insbesondere Platinkatalysatoren (vgl. z.B. Deutsche Auslegeschrift 1 069 148), zu fördern.

Gegenüber den bisher bekannten Platinkatalysatoren, einschließlich z.B. der Umsetzungsprodukte aus Chlorplatin-säure und Alkoholen oder Aldehyden (vgl. Deutsche Auslegeschrift 1 257 752) bzw. Nitril-Platinhalogenid-Komplexe (vgl. USA-Patentschrift 3 410 886), deren Verwendung für

2131741

die oben beschriebene Anlagerung erst in jüngerer Zeit bekannt wurde, haben die erfindungsgemäß verwendeten Platinkatalysatoren insbesondere den Vorteil, daß sie wirksamer sind. Ferner sind diese Katalysatoren leichter zugänglich, z.B. da zu ihrer Herstellung kein verringerter Druck erforderlich ist und auch vorzugsweise nicht angewandt wird und/oder zu ihrer Herstellung verhältnismäßig leicht zugängliche Platinverbindungen eingesetzt werden und/oder weil sie in höheren Ausbeuten erhalten werden. Schließlich sind die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren länger lagerbeständig und länger wirksam und sie ergeben länger gleichbleibende Ergebnisse, was besonders bei kontinuierlich durchgeführten Umsetzungen sehr erwünscht ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Anlagerung von Siliciumverbindungen mit Si-gebundenem Wasserstoff an Verbindungen mit aliphatischen Mehrfachbindungen in Gegenwart von Platinkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß als Platinkatalysatoren Umsetzungsprodukte von Platin(IV)-chlorosäure mit Ketonen in Form von Lösungen, in denen das Lösungsmittel zur mindestens 20-fachen Menge der jeweils eingesetzten Menge an Platinchlorosäure aus dem gleichen Keton, das zur Herstellung der Umsetzungsprodukte eingesetzt wurde, besteht, verwendet werden.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte von Platin(IV)-chlorosäure ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) mit Ketonen werden vorzugsweise, da leichter zugänglich, als Ketone Monoketone und zwar zweckmäßig solche, die frei von aliphatischen Mehrfachbindungen sind, verwendet. Beispiele für bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren bevorzugt einsetzbare Ketone sind somit Cyclohexanon, Methyläthylketon, Aceton, Methyl-n-propylketon, Methyl-iso-butylketon, Methyl-n-amylketon, Diäthylketon, Äthyl-n-butylketon, Äthyl-iso-amylketon, Diisobutylketon und Acetophenon. Zweckmäßig enthalten die Ketone nicht mehr als 15 Kohlenstoffatome, damit sie bei den jeweils

209853/1202

bei der Anlagerung der Siliciumverbindungen mit Si-gebundenem Wasserstoff an die ungesättigten Verbindungen herrschenden Temperaturen flüssig sind und vorzugsweise nicht weniger als 4 Kohlenstoffatome, damit sie nicht zu rasch verdampfen. Besonders gute Ergebnisse werden mit Cyclohexanon erhalten. Die Umsetzungsprodukte werden zweckmäßig dadurch hergestellt, daß Platin(IV)-chlorosäure in dem jeweils gewählten Keton gelöst wird und die so erhaltene Lösung 5 Minuten bis 15 Stunden, vorzugsweise 0,5 Stunden bis 6 Stunden auf 60° bis 120°C beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei 760 mm Hg (abs) oder etwa 760 mm Hg (abs.), erhitzt wird, bevor diese Lösung mit Siliciumverbindungen mit Si-gebundenem Wasserstoff und/oder Verbindungen mit aliphatischen Mehrfachbindungen in Berührung gebracht wird. Falls erwünscht, kann bei dem Erhitzen für die Katalysatorbereitung unter- oder überatmosphärischer Druck angewendet werden, was aber wegen des höheren Aufwands nicht bevorzugt ist. Gegebenenfalls, jedoch nicht vorzugsweise, kann das Erhitzen bei der Katalysatorbereitung auch durch Stehenlassen der Lösungen bei Raumtemperatur (etwa 18° bis 25°C) während mindestens 3 Stunden, zweckmäßig mindestens 21 Tage, vorzugsweise unter Lichtausschluß, wenn das Stehenlassen mehr als 24 Stunden beträgt, ersetzt werden. Eine obere Grenze der Zeitdauer dieses Stehenlassens besteht nicht. Diese Grenze wird lediglich durch wirtschaftliche Erwägungen bestimmt.

Der Nachweis, daß sich ausreichend Umsetzungsprodukte gebildet haben, läßt sich am einfachsten dadurch führen, daß etwa 0,2 mg Platin in Form von z.B. 0,2 ml einer Lösung, hergestellt durch Lösen von Platin(IV)-chlorosäure im Keton, nach dem Erhitzen und Abkühlenlassen auf Raumtemperatur bzw. Stehenlassen bei Raumtemperatur mit einem Gemisch aus 0,05 Mol Trichlorsilan und 0,05 Mol Allylchlorid vermischt werden und festgestellt wird, ob innerhalb von etwa einer Minute ein merklicher Temperaturanstieg, z.B. von mindestens 2°C, erfolgt. Ein solcher Nachweis kann aber auch durch andere Methoden, z.B. Beobachtung der Änderung des Infrarot-Spektrums, geführt werden.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte bzw. Katalysatorlösungen werden vorzugsweise 100 bis 2000 Volumteile Keton je Gewichtsteil Platin(IV)-chlorosäure eingesetzt.

Es ist häufig zweckmäßig, aber keineswegs immer, z.B. nicht stets bei der Verwendung als Katalysator bei der Papierbeschichtung erforderlich, aus den Lösungen der Umsetzungsprodukte von Platin(IV)-chlorosäure mit Ketonen das bei der Umsetzung bzw. durch das Erhitzen frei gewordene Wasser zu entfernen, z.B. mittels Trockenmitteln, wie wasserfreiem Natriumsulfat, oder bereits während des Erhitzens z.B. mittels einer unter dem Rückflußkühler angebrachten Wasser-Falle, bevor diese Lösungen mit Siliciumverbindungen mit Si-gebundenem Wasserstoff und/oder Verbindungen mit aliphatischen Mehrfachbindungen in Berührung gebracht werden.

Die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens angewendeten Mengen an Katalysator können die gleichen sein, die auch bisher bei Verfahren zur Anlagerung von Siliciumverbindungen mit Si-gebundenem Wasserstoff an Verbindungen mit aliphatischen Mehrfachbindungen in Gegenwart von Platinkatalysatoren angewandt werden konnten. Es sind dies meist mindestens $1 \cdot 10^{-8}$ Mol, vorzugsweise $1 \cdot 10^{-7}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ Mol Platin, jeweils berechnet als Platin(IV)-chlorosäure, je Gramm-Atom Si-gebundenen Wasserstoffs. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen niedrigere Mengen an Platinkatalysatoren als bei den vorbekannten Verfahren zur Anlagerung von Siliciumverbindungen mit Si-gebundenem Wasserstoff an Verbindungen mit aliphatischen Mehrfachbindungen in Gegenwart von Platinkatalysatoren wegen ihrer höheren Wirksamkeit und/oder wegen der höheren Beständigkeit ihrer Wirksamkeit benötigt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann überall dort angewendet werden, wo monomere oder polymere Siliciumverbindungen mit Si-gebundenem Wasserstoff an monomere oder polymere Verbindungen mit aliphatischen Mehrfachbindungen angelagert werden sollen. Bei dieser Anlagerung können je nach Wahl der eingesetzten Verbindungen andere monomere Siliciumverbindungen entstehen, wie z.B. bei der Herstellung von 3-Chlorpropyltrichlorsilan durch Umsetzung von Trichlorsilan mit Allylchlorid, von n-Propyltrichlorsilan durch Umsetzung von Propen mit Trichlorsilan, von Methacryloxypropyltrichlorsilan durch Umsetzung von Allylmethacrylat mit Trichlorsilan oder von Vinylmethyldichlorsilan durch Umsetzung von Acetylen mit Methyldichlorsilan. Bei dieser Umsetzung können auch dimere oder polymere Silicium enthaltende Verbindungen entstehen oder modifiziert werden, wie z.B. bei der Umsetzung von Vinyltrichlorsilan mit Trichlorsilan zu Bis-1,2-trichlorsilyläthan, oder bei der Vernetzung, also Härtung oder Vulkanisation, von Massen, beispielsweise Einbettungs- oder Beschichtungsmassen, auf Grundlage von Alkenylgruppen, insbesondere Vinylgruppen und Si-gebundenen Wasserstoff enthaltenden Organopolysiloxanen oder bei Verfahren zur Verminderung der Anzahl aliphatischer Mehrfachbindungen in Polymerisaten, z.B. (Poly(oxyalkylen)polyolen durch Umsetzung von aliphatische Mehrfachbindungen enthaltenden Polymerisaten mit Siloxanen, die je Molekül mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome enthalten.

Die bei der Anlagerung von Siliciumverbindungen mit Si-gebundenem Wasserstoff an Verbindungen mit aliphatischen Mehrfachbindungen häufig mitverwendeten inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel können auch im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzlich zu den mit der Katalysatorlösung in das Gemisch der Reaktionsteilnehmer und Produkte eingebrachten Ketonen mitverwendet werden.

In den folgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentzusätzen auf das Gewicht, soweit nichts anderes angegeben ist. Die Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu be-

schränken.

Beispiel 1

Um zu veranschaulichen, daß die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren wirksamer sind als vorbekannte Platinkatalysatoren für die Anlagerung von Siliciumverbindungen mit Si-gebundenem Wasserstoff an Verbindungen mit aliphatischen Mehrfachbindungen werden folgende Versuche durchgeführt:

Zu Gemischen aus jeweils 0,05 Mol Trichlorsilan und 0,05 Mol Allylchlorid, die sich in einem gegenüber Wärmeübertragung isolierten Glasgefäß befinden, werden jeweils die in der folgenden Tabelle angegebenen Mengen an Platin in Form erfindungsgemäß verwendeter Umsetzungsprodukte von Platin(IV)-chlorosäure mit einem Keton, nämlich die Katalysatoren (a), (b) und (c), sowie zum Vergleich in Form von Umsetzungsprodukten von Platin(IV)-chlorosäure mit Octylalkohol gemäß der Deutschen Auslegeschrift 1 257 752 (V₁) bzw. einer Lösung von $(C_6H_5CN)_2 PtCl_2$ gemäß der USA-Patentschrift 3 410 886 (V₂) gegeben.

Katalysator (a) wurde durch 4 Monate Stehenlassen bei Raumtemperatur einer Lösung von 1g Platin(IV)-chlorosäure in 200 ml Cyclohexanon über Natriumsulfat und unter Lichtausschluß hergestellt.

Katalysator (b) wurde durch 30 Minuten Erhitzen einer Lösung von 1g Platin(IV)-chlorosäure in 200 ml Cyclohexanon auf 100°C und Trocknen der so erhaltenen Lösung mittels wasserfreiem Natriumsulfat hergestellt.

Katalysator (c) wurde durch 1 Stunde Erhitzen einer Lösung von 1g Platin(IV)-chlorosäure in 200 ml Cyclohexanon auf 100°C und Trocknen der so erhaltenen Lösung mittels wasserfreiem Natriumsulfat hergestellt.

Nach Zugabe der Katalysatoren wird der Temperaturanstieg, der durch die exotherme Anlagerung von Trichlorsilan an Allylchlorid erfolgt und als Maß für die Geschwindigkeit dieser Anlagerung und damit der Wirksamkeit des Katalysators anzusehen ist, beobachtet. Es werden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle

Katalysator	Pt mg	0 Min.	0,2 Min.	0,5 Min.	Temperatur in °C nach						10 Min.
					1 Min.	2 Min.	4 Min.	6 Min.	8 Min.		
(a)	0,2	24	30	34	R						
(b)	0,05	23,5	+	24,3	+	26,3	29,0	30	+	R	
(c)	0,05	23,5	+	26,5		30,5	R				
(V ₁)	0,3	24	+	25,0	25,4	25,5	+	+	+	25,5	
(V ₂)	0,8	24	+	+	24,2	24,6	26,5	28,5	31	33	

+) = nicht bestimmt

R = Reaktionsgemisch siedet

2131741

209853/1202

Beispiel 2

Eine Lösung von 1g Platin(IV)-chlorosäure in 200 ml Methyläthylketon wird 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt, während durch eine mit dem Rückflußkühler verbundene Falle das freigewordene Wasser entfernt wird. Etwa 0,1 ml der so erhaltenen Katalysatorlösung, was etwa 1 mg Pt entspricht, werden zu 50 ml eines äquimolaren Gemisches aus Vinyltrichlorsilan und Trichlorsilan in einem mit Rückflußkühler und zwei Tropftrichtern ausgestatteten Reaktionsgefäß gegeben. Nach kurzer Zeit setzt eine stark exotherme Reaktion ein. Sobald der Rückfluß schwächer wird, werden in das Reaktionsgefäß weitere Mengen des äquimolaren Gemisches aus Vinyltrichlorsilan und Trichlorsilan, sowie etwa 1 mg Pt in Form der Katalysatorlösung je 0,5 Mol Vinyltrichlorsilan mit solcher Geschwindigkeit tropfenweise gegeben, daß ohne äußere Heizung ein mäßiger Rückfluß aufrechterhalten wird. Die Ausbeute an Bis-1,2-trichlorsilyläthan ist praktisch quantitativ.

Beispiel 3

Eine Lösung von 1g Platin(IV)-chlorosäure in 100 ml Cyclohexanon wird 1 Stunde auf 100°C erhitzt und dann mittels wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Etwa 7,5 ml der so erhaltenen Katalysatorlösung, was etwa 30 mg Pt entspricht, werden zu 500g Trichlorsilan in einem 2 l-Dreihalskolben, der mit Thermometer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler ausgestattet ist, gegeben. Dann wird durch den Kolbeninhalt Propen geleitet und zwar solange, bis die vorher angestiegene Temperatur des Kolbeninhalts fällt, weil praktisch die gesamte Menge des Trichlorsilans an Propen unter Bildung von n-Propyltrichlorsilan angelagert wurde. Zu diesem Propyltrichlorsilan, das sich noch im Gemisch mit dem Katalysator befindet, werden 1500g an weiterem Trichlorsilan gegeben und es wird weiteres Propen durchgeleitet. Dabei steigt wieder die Temperatur und das Trichlorsilan wird praktisch quantitativ umgesetzt. Danach ist der Katalysator immer noch wirksam. Dies ergibt sich daraus, daß sich eine Probe des Reaktionsgemisches nach Vermischen mit weiterem Trichlorsilan und Einheiten von Propen erneut erwärmt.

Beispiel 4

Ein Gemisch aus Trichlorsilan und Allylchlorid im Molverhältnis 1,1 : 1 wird gleichzeitig mit 2 mg Pt in Form der Katalysatorlösung (c) gemäß Beispiel 1 je Mol Allylchlorid in ein 1-l-Reaktionsgefäß gegeben, das mit Zuführleitungen, Thermometer, Rührer und an seinem unteren Teil mit einer mit einem Absperrhahn versehenen Leitung zum Abziehen von Reaktionsgemisch ausgestattet ist. Dabei tritt durch die exotherme Reaktion bald Rückfluß auf. Die Zugabegeschwindigkeit der obengenannten Stoffe wird so geregelt, daß der Kolbeninhalt bei 60 bis 65°C gehalten wird. Sobald etwa 2/3 des Reaktionsgefäßes gefüllt sind, wird der Absperrhahn der Leitung zum Abziehen von Reaktionsgemisch geöffnet und dieses Reaktionsgemisch von unten in ein weiteres 1 l-Reaktionsgefäß geführt, das mit Thermometer und am oberen Ende mit einer Leitung zum Abführen des Reaktionsgemisches versehen ist. Der Zufluß aus dem ersten Reaktionsgefäß und von Katalysatorlösung wird so geregelt, daß sich durch fast vollständiges Ausreagieren des aus dem ersten Reaktionsgefäß kommenden Gutes in dem zweiten Reaktionsgefäß eine Temperatur von 73 bis 76°C einstellt. Wenn die genannten Temperaturen erreicht sind, werden 900 ml/Stunde des Gemisches aus Trichlorsilan und Allylchlorid im Molverhältnis 1,1 : 1 in die beschriebene Anordnung eingeführt. Das aus dem zweiten Reaktionsgefäß austretende Gut hat nach gaschromatographischer Analyse folgende Zusammensetzung:

- 78 % 3-Chlorpropyltrichlorsilan
- 12 % SiCl_4
- 2 % Trichlorsilan
- 1 % Allylchlorid
- 5 % Propyltrichlorsilan

und als Rest geringe Mengen an Propen und nichtidentifizierte Verbindungen.

Beispiel 5

Die in Beispiel 3 beschriebenen Arbeitsweisen werden wiederholt mit der Abänderung, daß Äthylen an Stelle von Propen verwendet wird. Es wird in praktisch quantitativer Ausbeute Äthyltrichlorsilan erhalten.

Beispiel 6

Die im Beispiel 3 beschriebenen Arbeitsweisen werden wiederholt mit der Abänderung, daß Methyldichlorsilan an Stelle von Trichlorsilan verwendet wird. Es wird in praktisch quantitativer Ausbeute n-Propylmethyldichlorsilan erhalten.

Beispiel 7

Die in Beispiel 3 beschriebenen Arbeitsweisen werden wiederholt mit den Abänderungen, daß Methyldichlorsilan an Stelle von Trichlorsilan und Äthylen an Stelle von Propen verwendet werden. Es wird in praktisch quantitativer Ausbeute Äthylmethyldichlorsilan erhalten.

Beispiel 8

Zu einem Gemisch aus 0,05^{Mol} Trichlorsilan und 0,05 Mol Penten-(1) werden 0,1 mg Pt in Form der Katalysatorlösung (c) gemäß Beispiel 1 gegeben. Unter spontaner Erwärmung des Gemisches wird in praktisch quantitativer Ausbeute n-Pentyltrichlorsilan erhalten.

Beispiel 9

Die in Beispiel 8 beschriebene Arbeitsweise wird mit Methyldichlorsilan an Stelle von Trichlorsilan durchgeführt. Unter spontaner Erwärmung des Gemisches wird in praktisch quantitativer Ausbeute n-Pentylmethyldichlorsilan erhalten.

Beispiel 10

Mittels einer Dosierpumpe werden 1,25 l/Stunde Trichlorsilan in einen Verdampfer geleitet. Das verdampfte Silan wird mit 1,5 Mol Acetylen, das über Schwefelsäure getrocknet wurde, je Mol Silan vermischt und unter einem Druck von 0,4 atü von unten durch eine Lochplatte in einen 1,5 m hohen Reaktionsturm aus innen emailliertem Stahl geleitet. Der Reaktionsturm hat einen Rauminhalt von 7,5 l, wovon 6 l durch das Disilyläthan der Formel $(Cl_3SiCH_2)_2$, vermischt mit 10 ml (20 mg Platin) einer Lösung, die durch Lösen von 1 g Platin-(IV)-chlorosäure in 200 ml Cyclohexanon, eine Stunde Erhitzen auf 100°C und Trocknen der so erhaltenen Lösung mittels wasserfreiem Natriumsulfat hergestellt wurde, gefüllt sind. Der Inhalt des Reaktionsturms wird vor dem Einleiten der Reaktionsteilnehmer mit trockenem Stickstoff gespült und durch eine bei 140°C betriebene und durch einen Thermostaten geregelte Mantelheizung erwärmt. Durch diese Heizung und durch die Reaktionswärme wird der Inhalt des Turms bei 137 bis 141°C gehalten. Am oberen Ende ist im Inneren des Reaktionsturms ein Druck von 0,2 atü eingestellt.

Auf dem oberen Ende des Turms befindet sich ein Gefäß von 2 l Inhalt und kugelförmiger Gestalt. Vom unteren Viertel dieser sogenannten Entschäumerkugel wird in diese Kugel aus dem Reaktionsturm gelangtes flüssiges Gut durch eine Leitung in den Reaktionsturm am unteren Ende kurz über der Lochplatte zurückgeführt. Durch eine Abzweigung dieser Leitung 20 cm unterhalb des Austritts aus der Kugel wird die über die ursprüngliche Menge an eingesetztem Disilyläthan hinausgehende Menge an Disilyläthan, nämlich 41,7 bis 83,5 ml/Stunde, abgezogen. 5 cm nach der vorgenannten Abzweigung werden in diese Leitung mittels einer Dosiervorrichtung 4,37 ml/Stunde der oben beschriebenen Katalysator-Lösung eingeführt. Über der Entschäumerkugel befindet sich ein Dephlegmator, von dem mitgerissenes Disilyläthan in die Entschäumerkugel zurückläuft. Das aus dem Dephlegmator mit

einer Temperatur von 58 bis 60°C austretende gas- bzw. dampfförmige Gut wird durch einen bei -20°C betriebenen Kühler abgezogen. Dabei werden 1,46 bis 1,54 l/Stunde Kondensat erhalten. Gemäß gaschromatographischer Analyse enthält dieses Kondensat 93 bis 97 Gewichtsprozent Vinyltrichlorsilan, 1 bis 4 Gewichtsprozent Trichlorsilan und 1 bis 3 Gewichtsprozent 1,2-Bistrichlorsilyläthan.

Beispiel 11

Die in Beispiel 10 beschriebene Arbeitsweise wird in der dort beschriebenen Vorrichtung mit der Abänderung durchgeführt, daß anstelle des dort beschriebenen Gemisches der Reaktionsteilnehmer 1,67 l/Stunde Methyldichlorsilan und 2,2 Mol Acetylen je Mol Silan und anstelle von Bistrichlorsilyläthan Bis-Methyldichlorsilyläthan eingesetzt werden. Durch die Reaktionswärme und die bei 140°C betriebene und durch einen Thermostaten geregelte Mantelheizung wird der Inhalt des Reaktionsturms bei 141 bis 142°C gehalten. Das aus dem Dephlegmator austretende gas- bzw. dampfförmige Gut hat eine Temperatur von 59 bis 62°C. Aus dem bei -20°C betriebenen Kühler werden 1,87 bis 1,92 l/Stunde Kondensat erhalten. Gemäß gaschromatographischer Analyse enthält dieses Kondensat 92 bis 96 Gewichtsprozent Methylvinylldichlorsilan, 0,5 Gewichtsprozent Stoffe mit Siedepunkt unterhalb dem von Methylvinylldichlorsilan und unbekannter Zusammensetzung und 3 bis 7 Gewichtsprozent Bis-Methyldichlorsilyläthan. Die aus der von der Entschäumerkugel ausgehenden Leitung abgezogene Menge an Disilyläthan beträgt 83,5 bis 104 ml/Stunde.

Beispiel 12

Die in Beispiel 10 beschriebene Arbeitsweise wird in der in diesem Beispiel beschriebenen Vorrichtung durchgeführt mit den Abänderungen, daß anstelle des dort beschriebenen Gemisches der Reaktionsteilnehmer 2 l/Stunde 83-gewichtsprozentiges Dimethylchlorsilan und 1,8 Mol Acetylen je Mol Silan, anstelle von Bis-

trichlorsilyläthan Bisdimethylchlorsilyläthan und anstelle von 4,37 ml/Stunde 31,2 ml/Stunde der in Beispiel 4 beschriebenen Katalysator-Lösung eingesetzt werden, ferner daß die Mantelheizung bei 151 bis 152°C gehalten wird. Durch diese Heizung und die Reaktionswärme wird der Inhalt des Reaktionsturms bei 147 bis 149°C gehalten. Das aus dem Dephlegmator austretende gas- bzw. dampfförmige Gur hat eine Temperatur von 63 bis 64°C. Aus dem bei -20°C betriebenen Kühler werden 2,08 l/Stunde 74-gewichtsprozentiges Dimethylvinylchlorsilan erhalten. Die aus der von der Entschäumerkugel ausgehenden Leitung abgezogene Menge an Disilyläthan beträgt 125 bis 240 ml/Stunde.

Beispiel 13

78 Teile eines Vinyl dimethylsiloxygruppen als endständige Einheiten aufweisenden Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 100 000 cP bei 25°C werden zunächst mit 12 Teilen pyrogen in der Gasphase erzeugtem Siliciumdioxid, 7 Teilen Quarzmehl sowie 3 Teilen kalziniertem und gemahlenem Aluminiumsilikat und dann mit 3 Teilen eines Mischpolymerisates aus Dimethylhydrogensiloxan-, Methylhydrogensiloxan- und Dimethylsiloxan-Einheiten, das eine Viskosität von 2500 cP bei 25°C und je Si-Atom durchschnittlich 0,33 Si-gebundene Wasserstoffatome aufweist. Die so erhaltene Mischung wird mit 0,4 Teilen der Katalysatorlösung (c) gemäß Beispiel 1 vermennt und auf 150°C erwärmt. Innerhalb 3 Minuten wird ein klebfreies Elastomeres erhalten.

Zum Vergleich wird die vorstehend beschriebene Arbeitsweise wiederholt mit der Abänderung, daß an Stelle des Katalysators (c) gemäß Beispiel 1 das Umsetzungsprodukt von Platin(IV)-chlorosäure mit Octylalkohol gemäß der Deutschen Auslegeschrift 1 257 752 verwendet wird. Damit bei 150°C ebenfalls innerhalb von 3 Minuten ein klebfreies Elastomeres erhalten wird, ist die doppelte Menge an Platin erforderlich.

Beispiel 14

Jeweils 5 Teile eines Vinyltrimethylsiloxygruppen als endständige Einheiten aufweisenden Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 150 000 cSt bei 25°C werden zunächst mit 0,7 Teilen durch Trimethylsiloxygruppen endblockiertem Methylwasserstoffpolysiloxan mit einer Viskosität von 50 cSt bei 25°C und dann mit jeweils soviel Katalysatorlösung (a) gemäß Beispiel 1 bzw. Katalysatorlösung (c) gemäß Beispiel 1 bzw. zum Vergleich einer Lösung von Umsatzprodukt von Platin(IV)-chlorosäure mit Octylalkohol gemäß der Deutschen Auslegeschrift 1 257 752 vermischt, daß die Massen jeweils 440 Teile je Million (ppm) Pt enthalten. Jeweils 5 Teile der so erhaltene Massen werden zunächst in 10 Teilen Toluol gelöst und dann mit 80 Teilen eines Alkangemisches mit einem Siedebereich von 80 bis 110°C bei 760 mm Hg (abs.) verdünnt.

Die so erhaltenen Lösungen werden auf Pergamin-Papier aufgetragen und das beschichtete Papier wird zur Erzeugung von klebrige Stoffe abweisenden Überzügen auf 150°C erhitzt.

Die Überzüge aus den Lösungen mit den Katalysatoren (a) und (c) gemäß Beispiel 1 sind nach 1 bis 2 Minuten gehärtet und diese Härtungsgeschwindigkeit ist noch die gleiche, wenn die Katalysatorlösungen vor dem Vermischen mit den Organopolysiloxanen 60 Tage bei Raumtemperatur gelagert wurden. Die Überzüge aus der Vergleichsmasse sind dagegen erst nach 4 bis 4 Minuten gehärtet. Bereits nach 10 Tagen Lagerung der Lösung von Umsatzprodukt von Platin(IV)-chlorosäure gemäß der Deutschen Auslegeschrift 1 257 752 in Octylalkohol bei Raumtemperatur vor dem Vermischen mit den Organopolysiloxanen erfolgt keine Härtung mehr.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Anlagerung von Siliciumverbindungen mit Si-gebundenem Wasserstoff an Verbindungen mit aliphatischen Mehrfachbindungen in Gegenwart von Platinkatalysatoren, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als Platinkatalysatoren Umsetzungsprodukte von Platin(IV)-chlorsäure mit Ketonen in Form von Lösungen, in denen das Lösungsmittel zur mindestens 20-fachen Menge der jeweils eingesetzten Menge an Platinchlorsäure aus dem gleichen Keton besteht, das zur Herstellung der Umsetzungsprodukte eingesetzt wurde, verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die als Platinkatalysatoren verwendeten Umsetzungsprodukte durch Lösen von Platin(VI)-chlorsäure in dem jeweils gewählten Keton und Erhitzen der so erhaltenen Lösung auf 60 bis 120°C während 0,5 bis 6 Stunden hergestellt worden sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als Keton Cyclohexanon verwendet wird.

